

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

HAMADA et al
March 25, 2004
BSKB, LLP
703-205-8000
0171-1576 PWS
lofi

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月27日

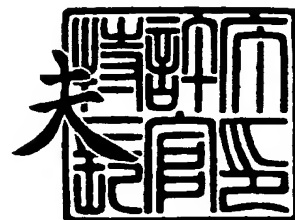
出願番号
Application Number: 特願2003-087038
[ST. 10/C]: [JP 2003-087038]

出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社
松下電器産業株式会社

2004年 1月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3111531

【書類名】 特許願

【整理番号】 14600

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 83/00

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 八木橋 不二夫

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

 【氏名】 中川 秀夫

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

 【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法、多孔質膜、層間絶縁膜、及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 数平均分子量が 1 0 0 以上の硬化性シリコン樹脂 1 0 0 重量部、

(B) ミセル形成性界面活性剤 5 ～ 5 0 重量部、

(C) 熱分解により酸を発生する化合物 0 . 0 1 ～ 1 0 重量部
を必須成分としてなることを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【請求項 2】 (A) 成分の硬化性シリコン樹脂が、下記一般式 (1)



(式中、Z は加水分解性基を示す。)

で示されるシラン又はその部分加水分解縮合物を加水分解縮合することによって得られる構造単位を 1 0 モル%以上含有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 3】 (C) 成分の熱分解により酸を発生する化合物の熱分解温度が、(B) 成分のミセル形成性界面活性剤の熱分解温度又は沸点より低いものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 4】 (C) 成分の熱分解により酸を発生する化合物の分解温度が 1 5 0 ℃以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 5】 (C) 成分の熱分解により酸を発生する化合物が、下記一般式 (3) 又は (4) で表されるジアゾ化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の多孔質膜形成用組成物。

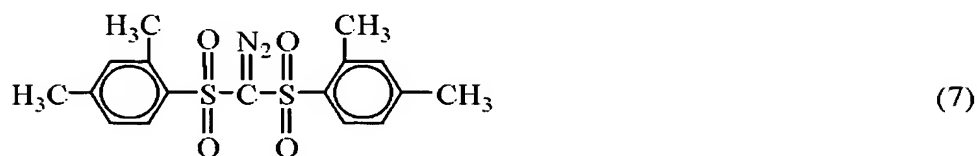
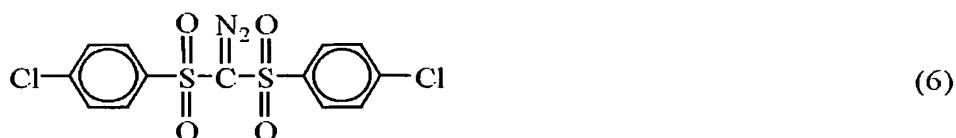
【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は互いに同一又は異種の置換又は非置換の1価炭化水素基を示す。)

【請求項 6】 ジアゾ化合物が下記式 (5) ~ (10) で表される化合物のいずれかであることを特徴とする請求項 5 に記載の多孔質膜形成用組成物。

【化 2】



【請求項 7】 更に溶剤を含んでなることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の組成物を基板に塗布し、形成された膜を (B) 成分の分解温度又は沸点より低い温度でかつ (C) 成分の分解温度以上で第 1 段の加熱処理を行った後、(B) 成分の分解温度又は沸点以上で第 2 段の加熱処理を行うことを特徴とする多孔質膜の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて得ら

れることを特徴とする多孔質膜。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて得られることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項 11】 (A) 数平均分子量が 100 以上の硬化性シリコン樹脂 100 重量部、

(B) ミセル形成性界面活性剤 5 ～ 50 重量部、

(C) 熱分解により酸を発生する化合物 0.01 ～ 10 重量部
を必須成分としてなる多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に有することを特徴とする半導体装置。

【請求項 12】 (A) 成分の硬化性シリコン樹脂が、下記一般式 (1)



(式中、Z は加水分解性基を示す。)

で示されるシラン又はその部分加水分解縮合物を加水分解縮合することによって得られる構造単位を 10 モル% 以上含有するものであることを特徴とする請求項 11 に記載の半導体装置。

【請求項 13】 (C) 成分の熱分解により酸を発生する化合物の熱分解温度が、(B) 成分のミセル形成性界面活性剤の熱分解温度又は沸点より低いものであることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の半導体装置。

【請求項 14】 (C) 成分の熱分解により酸を発生する化合物の分解温度が 150℃ 以下であることを特徴とする請求項 13 に記載の半導体装置。

【請求項 15】 (C) 成分の熱分解により酸を発生する化合物が、下記一般式 (3) 又は (4) で表されるジアゾ化合物であることを特徴とする請求項 14 に記載の半導体装置。

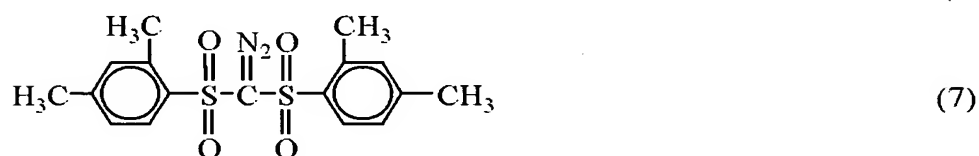
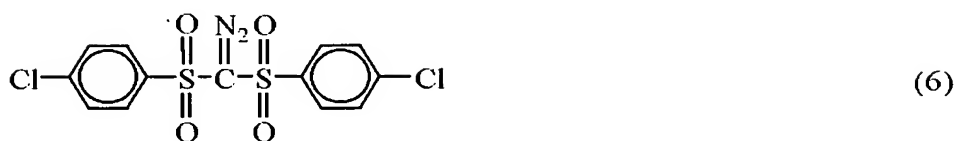
【化 3】



(式中、 R^1 及び R^2 は互いに同一又は異種の置換又は非置換の1価炭化水素基を示す。)

【請求項 16】 ジアゾ化合物が下記式(5)～(10)で表される化合物のいずれかであることを特徴とする請求項 15 に記載の半導体装置。

【化 4】



【請求項 17】 多孔質膜形成用組成物が、更に溶剤を含んでなることを特徴とする請求項 11 乃至 16 のいずれか 1 項に記載の半導体装置。

【請求項 18】 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することを特徴とする請求項 11 乃至 17 のいずれか 1 項に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成し得る多孔質膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法、形成された多孔質膜、層間絶縁膜、並びに多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

半導体集積回路の高集積化の進展に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体集積回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は金属配線の抵抗と配線間容量の積に比例するいわゆる RC 遅延と呼ばれるものである。

【0003】

従って、配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間容量を小さくすることが必要である。

【0004】

配線間容量を低下させることで半導体装置はより高集積化しても配線遅延を引き起こさないため、高速化が可能になり、更に消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【0005】

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の上に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられ、比誘電率の低い絶縁膜としては、従来のシリコン酸化膜に代えて多孔質膜が検討されている。比誘電率 2.0 以下を達成可能な膜で実用的なものとしては多孔質膜が殆ど唯一の膜といえ、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

【0006】

第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、揮発した成分の後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

【0007】

第二の多孔質膜の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するかCVD法を行うことによってウェットゲルを形成した後、このウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を精密に制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質膜を形成する方法が知られている。

【0008】

第三の多孔質膜の形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間多数の細孔を形成する方法が知られている。

【0009】

更に第四の多孔質膜の形成方法として、特開2000-44875号公報（特許文献1）には、 $(A) R'_n SiO(OR'')_{4-n}$ （ R' は1価の有機基、 R'' は1価炭化水素基で、 n は0～2の整数）で表される成分、（B）金属キレート化合物、及び（C）ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

【0010】

しかしながら、これらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。

即ち、第一の多孔質膜の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるのでコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

【0011】

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要となるので、コストが高くなるという問題があると共に、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、そのままでは吸湿性が高く膜質の著しい劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化するため、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマCVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるので、やはりコストが高くなる。

【0012】

第三の多孔質膜の形成方法は、シリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまうので、多孔質膜の比誘電率を2.0以下にすることが困難であるという問題がある。

【0013】

第四の多孔質膜の形成方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)成分の金属キレート化合物は、(A)、(C)成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であるが、成分を複雑化し、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり、好ましくない。即ち、キレートの成分なしで均一な溶液ができ、その硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

【0014】

また、上記いずれの方法においても、形成された多孔質膜自体の力学的強度の低下が問題となっており、何とか実用レベルの強度を保つには、微細で均一な細孔径を持つ孔を、膜内に均一に分散させることが有効であるとされている。

【0015】

ところで、ミセル存在下でシリカ前駆体を加水分解縮重合させて製造される多孔質シリカ材料は、ナノメートルサイズで狭い細孔分布を有し、規則性の高い構造と、多孔質材料としては極めて高い機械的強度を持つことが注目され、各種触媒の担体や低誘電率の絶縁材料としての応用が期待されている。この多孔質シリカ材料は、一般に水系溶媒中でW/O型のミセルを形成し、水層中に溶解しているアルコキシシランの加水分解物が縮合架橋し、シリカ骨格を形成し、その後ミセルを形成していた界面活性剤を除去することによりシリカ骨格の中に空孔を導入することにより形成される。この際、シリカ骨格が緻密に形成されていないと、界面活性剤を取り除く工程で膜が潰れて、効果的な空孔の導入が得られない。そこで一般的には水を蒸発させないような条件で高温加熱を長時間行うことでシリカ骨格を形成したり、高アルカリ条件で長時間の熟成を加えたりすることが行われている。

【0016】

電子材料用の低誘電率材料への応用においては、高い膜強度と高い空孔率から予想される低誘電率が注目されているものの、膜形成用組成物の保存安定性や工程時間の短縮、及び酸やアルカリの残留などの問題解決が急務となっている。

【0017】

以上のように、従来の材料では熱処理工程において膜質の劣化が生じたり、コストが高くなるという問題を有していた。また、多孔質膜を形成する際に空孔径が大きくなってしまったために低誘電率化が困難であるという問題を有していた。更に、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度が得られないという問題を有していた。

【0018】

このように半導体装置の多層配線に絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線におけるRC遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能（高速、低消費電力）の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

【0019】

【特許文献1】

特開2000-44875号公報

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の諸問題を一挙に解決し、実用可能な工程かつ低コストで、比誘電率が2.0以下であり、かつ高い力学的強度を有する多孔質膜を形成できる多孔質膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法、それにより形成された多孔質膜及び層間絶縁膜を提供することを目的とする。また、本発明はこの多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを他の目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、本発明に到達したもので、本発明は、

(A) 数平均分子量が100以上の硬化性シリコン樹脂100重量部、

(B) ミセル形成性界面活性剤5～50重量部、

(C) 熱分解により酸を発生する化合物0.01～10重量部

を必須成分としてなることを特徴とする多孔質膜形成用組成物を提供する。

【0022】

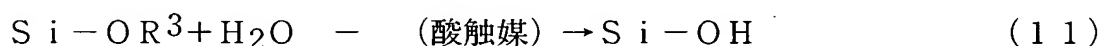
また、本発明は、上記組成物を基板に塗布し、形成された膜を(B)成分の分解温度又は沸点より低い温度でかつ(C)成分の分解温度以上で第1段の加熱処理を行った後、(B)成分の分解温度又は沸点以上で第2段の加熱処理を行うことを特徴とする多孔質膜の製造方法並びにこの方法により得られた多孔質膜及び層間絶縁膜を提供する。

【0023】

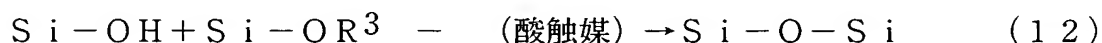
即ち、本発明者らは、従来の検討から、シリカ系の多孔質膜はシリカ前駆体とミセル形成性界面活性剤を含む組成物より、ミセルとミセルの隙間の部分でシリカ前駆体が縮合架橋によりシリカ骨格を形成し、該シリカ骨格を残しながら界面活性剤が除去されることにより形成され、この際、シリカ前駆体からのシリカ骨格形成の工程が、界面活性剤を分解又は揮発により除去する工程より先に完了することにより強固で均一な空孔の導入が図られるという知見を得ていた。近年の半導体プロセスの検討により、高温での長時間の焼成は導電を担う銅の結晶化を促し、回路の欠陥につながることから、より低温でのプロセスが求められている。つまり、(B)成分の界面活性剤の分解又は揮発がより低温で完了することが求められており、従ってシリカ骨格の形成もより低温で行われる必要が求められてきている。更に半導体製造工程への組み込みの際には、工程時間の短縮が至上命題となっている。一方、シリカ成分は、通常、 Si-OH の他に Si-OR (Rは1価炭化水素基)の成分を含み、下記式のような加水分解と脱水縮合によりシロキサンネットワークを構築するが、通常この縮合反応は無触媒では250℃以上の高温を必要とし、酸又は塩基性触媒共存下ではより低温で効果的に縮合反応が進行し、硬度の高い膜を形成し得る。しかし、通常酸や塩基性触媒を組成物に添加すると室温以下でもこれらの縮合反応が進行するために、組成物の保存安定性を著しく損ねることが問題となっていた。この問題は熱分解により酸を発

生するような成分を組成物に添加すること、具体的には、下記式(11)、(12)に示すようなオルガノオキシアルコキシシランの加水分解やシラノールの縮合反応が熱分解により発生する酸により加速され、界面活性剤の分解又は揮発する温度以下でシリカ骨格の形成を完了させることができること、及びこれら熱分解により酸を発生させる化合物は熱分解前は中性な化合物であるので、シリカ前駆体を含む組成物の保存安定性には悪影響を及ぼさないこと、更にこれらの酸及び分解物はその後の熱処理の工程で事実上完全に分解除去できることを見出したものである。

【0024】



(式中、 R^3 は置換又は非置換の1価炭化水素基を示す。)



(式中、 R^3 は置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、上記式(11)中の R^3 とは同じでも異なってもよい。)

【0025】

また、本発明の半導体装置は、

(A) 数平均分子量が100以上の硬化性シリコーン樹脂100重量部、

(B) ミセル形成性界面活性剤5～50重量部、

(C) 熱分解により酸を発生する化合物0.01～10重量部

を必須成分としてなる多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備えている。具体的には、半導体装置の多層配線の絶縁膜として前記多孔質膜が使用されている。

【0026】

このようにすると、半導体装置の機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が低減されるため、低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

【0027】

また、本発明の半導体装置において、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に、多孔質膜が存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明の多孔質膜形成用組成物の (A) 成分は、好ましくは下記一般式 (1) 及び (2)



(式中、R は互いに同一又は異種の置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、Z は互いに同一又は異種の加水分解性基を示す。x は 1 ～ 3 の整数を示す。)

で表される有機ケイ素化合物及びそれらの部分加水分解物の 1 種又は 2 種以上の混合物を加水分解縮合することによって得られる、数平均分子量が 100 以上、好ましくは 200 ～ 10 万、特に好ましくは 400 ～ 2 万の硬化性シリコン樹脂である。

【0029】

ここで、R の 1 価炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 12 のものが好ましく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基等や、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子等のハロゲン原子、グリシジル基やグリシジルオキシ基等のエポキシ含有基で置換された基を挙げることができる。具体的にアルキル基、アリール基、グリシジル基、置換アルキル基などを挙げることができる。ここでアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが例示され、好ましくは炭素数 1 ～ 5 であり、これらのアルキル基は鎖状でも分岐していてもよく、更に水素原子がフッ素原子などで置換されてもよい。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。これらの中でメチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0030】

また、Z の加水分解性基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基

等のアルコキシ基、ビニロキシ基、2-プロペノキシ基等のアルケノキシ基、フェノキシ基等のアリーロキシ基、アセトキシ基等のアシロキシ基、ブタノキシム基等のオキシム基、アミノ基、ハロゲン原子などを挙げることができる。これらの中でアルコキシ基が好ましく、特に加水分解・縮合時の制御のし易さから、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基を用いるのが好ましい。

【0031】

この場合、(A)成分の硬化性シリコン樹脂としては、下記一般式(1)



(式中、Zは加水分解性基を示す。)

で示される4官能性シラン又はその部分加水分解縮合物を加水分解縮合することによって得られる構造単位を含有することが本発明の目的の点で好ましく、その含有量は、(A)成分中10モル%以上が好ましく、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは50モル%以上である。

【0032】

上記式(1)の有機ケイ素化合物(4官能性シラン)の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-2-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン、テトラ(アセチルアセトナト)シラン、テトラフェノキシシラン、ジメトキシジ(アセトナト)シラン、ジメトキシジエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類のほか、テトラアセトキシシラン、テトライソシアネートシランなどのエステル類、テトラキス(ジメチルアミノ)シラン、テトラキス(ジエチルアミノ)シランなどのシラザン類、テトラクロロシラン、テトラブロモシランなどのハロシラン類が挙げられる。

【0033】

また、式(2)のケイ素化合物の例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ(アセチルアセトナト)シラン、トリフェノキシシラン、ジメトキシ(アセトナト)シラン、ジメトキシエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ

ー n-プロポキシシラン、メチルトリー i-プロポキシシラン、メチルトリー n-ブトキシシラン、メチルトリー i-ブトキシシラン、メチルトリー 2-ブトキシシラン、メチルトリー t-ブトキシシラン、メチルトリ (アセチルアセトナト) シラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルジメトキシ (アセトナト) シラン、メチルジメトキシエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリー n-プロポキシシラン、エチルトリ (アセチルアセトナト) シラン、エチルトリフェノキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリー n-プロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリー n-プロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリー n-プロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリー n-プロポキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジー n-プロポキシシラン、ジメチルジ (アセチルアセトナト) シラン、ジメチルジトリフェノキシシラン、ジメチルメトキシ (アセトナト) シラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジー n-プロポキシシラン、ジエチルジ (アセチルアセトナト) シラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジエチルメトキシ (アセトナト) シラン、ジエチルメトキシエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシランなどのアルコキシシラン類のほか、トリアセトキシシラン、トリイソシアネートシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリイソシアネートシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリイソシアネートシラン、プロピルトリアセトキシシラン、プロピルトリイソシアネートシラン、ブチルトリアセトキシシラン、ブチルトリイソシアネートシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリイソシアネートシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリイソシ

アネートシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジイソシアネートシラン、メチルアセトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシランなどのエステル類、トリアミノシラン、メチルトリアミノシラン、メチルトリス（ジエチルアミノ）シラン、トリス（ジメチルアミノ）シラン、トリス（ジエチルアミノ）シラン、メチルトリス（ジメチルアミノ）シラン、メチルトリス（ジエチルアミノ）シラン、エチルトリス（ジメチルアミノ）シラン、エチルトリス（ジエチルアミノ）シラン、ジメチルビス（ジメチルアミノ）シラン、フェニルジメチルジメチルアミノシラン、ビニルジメチルジメチルアミノシランなどのシラザン類、トリクロロシラン、トリブロモシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブロモシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリブロモシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルクロロシランなどのハロシラン類などが挙げられる。

【0034】

操作性、副生物の留去のし易さから、アルコキシシラン、特にメトキシシラン、エトキシシラン類の使用が好ましい。なお、使用可能な有機ケイ素化合物は上記のものに限定されるものではない。更にこれらの化合物の1種又は2種以上の混合物を使用してもよい。特に、3官能性、4官能性シランに由来する構造（T単位、Q単位）が（A）成分全体の50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは80モル%以上となるように選定使用することが好ましい。なお、T単位、Q単位が合計で100モル%に達しない場合、残部は2官能性シラン、1官能性シランに由来する構造（D単位、M単位）である。

【0035】

上記有機ケイ素化合物を加水分解・縮合してシリコーン樹脂を得る方法としては、公知の方法が採用できる。例えば、前述した各種加水分解性有機シラン化合物をpH1～7の水溶液中で加水分解・縮合する。この場合、加水分解に使用する水の量は、上記の条件を満足する組成に配合したシラン化合物あるいはその混

合物 100 重量部に対して 50～5,000 重量部使用するのがよい。

【0036】

加水分解は、水溶液にシラン化合物を加え、攪拌することにより行うことができる。加水分解、特に初期の加水分解を促進させるために、加水分解用触媒を添加してもよい。加水分解用触媒は、シラン化合物を添加する前に水溶液に添加してもよいし、シラン化合物を分散させた後の分散液に添加してもよい。加水分解用触媒としては、従来公知の触媒を使用することができ、添加した水溶液が pH 1～7 の酸性を示すものを適用するのがよい。特に、酸性のハロゲン化水素、カルボン酸、スルホン酸、酸性あるいは弱酸性の無機塩、イオン交換樹脂等の固体酸などが好ましい。具体例としては、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、酢酸、マレイン酸、トリフルオロ酢酸に代表される有機酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸類及び表面にスルホン酸基又はカルボン酸基を有するカチオン交換樹脂等が挙げられる。

【0037】

加水分解用触媒を使用する場合、その添加量はケイ素原子上の加水分解性基 1 モルに対して 0.001～10 モル% の範囲であることが好ましい。pH 1 未満の強酸性条件下、あるいは pH 7 を超えるアルカリ性条件下では、シラノール基が極めて不安定になり易い。より好ましくは、使用する水溶液の pH が 2～6 である。水量は加水分解性基の量に対して大過剰であるため、加水分解は完全に進行する。この条件下で室温乃至加熱下攪拌することにより、容易にシラノール基同士の縮合が進行する。

【0038】

次に、この反応混合物を含む溶液から加水分解副生成物を系外に除去することができる。

【0039】

即ち、第一の過程で得られたシラン反応混合物を含有する溶液を、常圧下 80℃ 以下、好ましくは 30～70℃ 程度の温度条件下で加熱するか、あるいは室温～80℃、好ましくは室温～70℃ の温度下、20 mmHg～常圧に減圧するこ

とにより、アルコール等の加水分解副生成物を留去し、実質的にシラノール基含有シリコーン樹脂と水からなる系に変換する。この過程において、シリコーン樹脂の縮合度は更に進行する。

【0040】

第一段階である程度加水分解縮合したシリコーン樹脂は、縮合の更なる進行に伴い高分子化し、徐々に親水性を失う。同時に、シリコーン樹脂が溶存する外部環境も大部分が水となってくる。

【0041】

加水分解副生成物を、その生成量の30～100%除去することによりシラノール基含有シリコーン樹脂は溶液中にもはや溶解できなくなり、溶液は微濁乃至白濁した状態となる。副生成物の50～100%が除去されると、シリコーン樹脂は水層に不溶となり、静置することにより沈降する。

【0042】

このようにして水層から分離したシリコーン樹脂は、それ自体を取り出すことも可能であるが、水と均一に相溶しない有機溶媒を添加し、溶液として水層から分離することも可能である。このような有機溶媒としてはジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

【0043】

本発明に用いられるシリコーン樹脂はこのようにして製造することが可能であるが、先に定義した範囲であればいかなる製造方法によるものであっても用いることができ、製造法によって限定されるものではない。

【0044】

次に、(B)成分はミセル形成性界面活性剤であり、カチオン性、アニオン性、ノニオン性、両性等のいずれでもよいが、本発明で用いられる好適なミセル形成能を有する界面活性剤としては、オクチルトリメチルアンモニウム塩、デシルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ミリスチルトリメチルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩などの長鎖アルキル第4級アンモニウム塩類、ポリエーテル

の長鎖アルキルエーテル類、ポリエーテルの長鎖アルキルエステル類、長鎖アルキルスルホン酸塩類、長鎖アルキルカルボン酸塩類などを挙げることができる。

【0045】

なお、(B)成分としては、後述する(C)成分の熱分解により酸を発生する化合物の熱分解温度が、(B)成分のミセル形成性界面活性剤の熱分解温度又は沸点より低いものであるように選定することが好ましい。

【0046】

(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対し、5～50重量部、特に10～30重量部とするもので、(B)成分が少なすぎると十分な量の空孔が導入されず、多すぎると膜の強度が不十分となる。

【0047】

(C)成分は、熱分解により酸を発生する化合物であり、本発明で用いられる好適な熱分解により酸を発生する化合物としては、一般にオニウム塩として知られる芳香族スルホニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、トリアリールチオピリリニウム塩類などのスルホニウム塩類、ナフトキノンジアジドスルホン酸塩類などのジアゾニウム塩類、p-ジアゾジアリールアミン類などのジアゾニウム化合物、トリアリールピリリニウム塩類などのオキソニウム塩類、ホスホニウム塩類、ヨードニウム塩類、アリール置換トリアジン類、スルホニルアジド芳香族カルボン酸類などが使用可能であるが、分解温度が150℃以下のものがよく、特に好ましい化合物として例えば下記のような一般式(3)又は(4)を有するジアゾ化合物などが挙げられる。

【0048】

【化 5】



(式中、 R^1 及び R^2 は互いに同一又は異種の置換又は非置換の1価炭化水素基を示す。)

【0049】

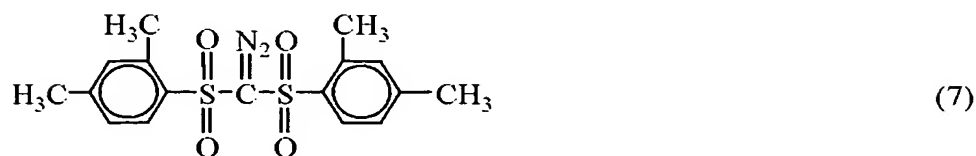
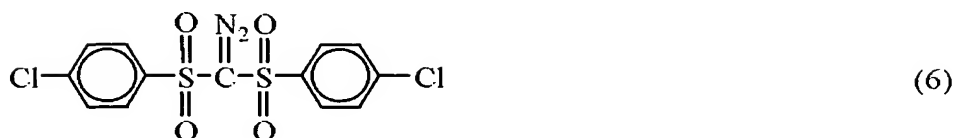
R^1 、 R^2 の1価炭化水素基として具体的には、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等やその水素原子の一部又は全部がフッ素原子等のハロゲン原子により置換された基などが挙げられる。

【0050】

上記ジアゾ化合物としては、特に下記式(5)～(10)で示される化合物が好適に用いられる。

【0051】

【化 6】



【 0 0 5 2 】

上記（Ｃ）成分の熱分解により酸を発生する化合物の配合量は、（Ａ）成分のシリコーン樹脂１００重量部に対して０．０１～１０重量部、好ましくは０．１～１０重量部、より好ましくは１～５重量部である。この化合物の配合量は少なすぎると低温での効果的なシリカ骨格の構築が進まず、空孔の潰れや膨らみを生じ、また多すぎると経済性が悪くなるほか、分解残渣の揮発除去がしにくくなる

【0053】

本発明の組成物は溶媒に希釈して使用することができるが、その際好ましい溶媒としては、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、2, 2, 2-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒、エチルエーテル、*i*-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレン

グリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸-n-プロピル、酢酸-i-プロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸-i-ブチル、酢酸-sec-ブチル、酢酸-n-ペンチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸-2-エチルブチル、酢酸-2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレン、グリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸-i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-n-ブチル、乳酸-n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0054】

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミック、金属などが挙げられ、塗布方法としては、通常の半導体装置製造等で用いられる方法であればどんな方法でも用いることができるが、例えばスピコート、ディッピング、ローラーブレイ

ドなどが挙げられる。形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常 0.2 ～ 2.0 mm である。次いで、形成された塗膜を加熱するが、これは通常プリベークと呼ばれる工程で塗布液中の溶媒を蒸発させ、塗布膜の形状を固定化することを目的とする。このときの加熱温度は塗布液中の溶媒を蒸発させるのに十分な温度が用いられる。

【0055】

このようにして形成した膜を、(C) 成分が分解して酸を発生し得、かつ (B) 成分のミセル形成性界面活性剤の分解が殆ど無視できるような温度で第 1 段の焼成を行い、(A) 成分の酸触媒による縮合、シリカ骨格形成をほぼ完結させる。次いで、(B) 成分のミセル形成性界面活性剤が分解又は揮発するのに十分な温度に加熱することによって、細孔を有する硬化膜を形成することができる。

【0056】

この方法としては、第 1 段の加熱に 100 ～ 250℃、第 2 段の加熱に 200 ～ 350℃を用いることが好ましく、これによって本組成物の場合、細孔を有する多孔質膜となる。加熱時間は、第 1 段は 0.1 分～1 時間程度であるが、より好ましくは 0.5 ～ 5 分である。第 2 段の加熱は 1 分～1 時間程度、より好ましくは 1 ～ 20 分であるが、熱分解残渣をより確実に除去するために更に 400 ～ 500℃の焼成を 1 時間程度加えることが好ましい。加熱温度が低すぎると、(A) 成分の硬化と (B) 成分の分解蒸発が進行せず、硬化不十分で機械的強度が小さな膜しか形成できず、また高すぎる温度は、(A) 成分の過剰な分解をもたらし、やはり膜強度の低下をもたらすと共に、半導体装置製造プロセスに適合しない。

【0057】

この加熱の時の雰囲気としては大気中で行った場合と不活性ガス雰囲気で行った場合、膜の細孔の分布及び機械的強度に差異が生じるが、これを制御することで膜物性の制御が可能であり、どのようなものであっても用いることができ、限定されない。

【0058】

不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガスなどを挙げることができる。本

発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば 5 ppm 以下の値となるように使用することが好ましく、このような不活性ガス中で加熱することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

【0059】

また、本発明の膜の製造方法において、減圧状態で第 2 段の加熱を行うことにより、(B) 成分の分解、揮発を促進すると共に酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

【0060】

本発明の組成物を本発明の方法によって加熱して得られた膜は、通常 100 nm 以下の細孔を有し、空隙率は 30～70% である。また膜の誘電率は、通常 1.2～2.7、好ましくは 1.2～2.5 である。従って、本発明の膜は絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

【0061】

本発明の多孔質膜は、特に半導体装置における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするには配線容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。

【0062】

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、更に消費電力も小さく抑えることができる。

【0063】

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に本発明に係る多孔質膜を半導体装置の多層配線における層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度を有するためにこのような剥離を引き起こ

さず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

【0064】

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の概略断面図を示す。

図1において、1は基板を示しており、Si基板、SOI (Si on insulator) 基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等の化合物半導体基板であってもよい。2はコンタクト層の層間絶縁膜である。3、5、7、9、11、13、15及び17は、配線層の層間絶縁膜である。

【0065】

最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7及びM8と呼ぶ。4、6、8、10、12、14及び16はビア層の層間絶縁膜であり、最下層のビア層の層間絶縁膜4から順に上層に向かって、略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6及びV7と呼ぶ。18と21～24は金属配線を示している。同様に同じ模様の部分は金属配線を示している。19は、ビアプラグであり、金属により構成される。通常銅配線の場合には銅が用いられる。図1中、符号が省略されていても、これと同じ模様の部分はビアプラグを示している。20はコンタクトプラグであり、基板1最上面に形成されたトランジスタ（図示外）のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4、M5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

【0066】

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、もしくは、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1つ以上の層に、本発明の多孔質膜を用いたものである。例えば、配線層（M1）の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層（V1）の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配

線 24 の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。従って、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。

【0067】

本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。また、本発明の多孔質膜は機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

【0068】

【実施例】

以下、製造例と実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0069】

〔製造例 1〕

50 ml のフラスコ中、テトラメトキシシラン 15.22 g に対して加水分解当量の 2 倍量にあたる水 7.20 g と 2 規定の塩酸水 0.1 ml を用いて加水分解し、 $M_w = 1,450$ のシリカ前駆体を得た。

【0070】

〔製造例 2〕

50 ml のフラスコ中、テトラメトキシシラン 11.42 g とメチルトリメトキシシラン 3.41 g の混合物に対して加水分解当量の 2 倍量にあたる水 6.75 g と 2 規定の塩酸水 0.1 ml を用いて加水分解し、 $M_w = 2,250$ のシリカ前駆体を得た。

【0071】

【製造例 3 ~ 7】

製造例 1 及び 2 で得られたシリカ前駆体溶液に表 1 に示す各種界面活性剤を添加し、更に水で希釈して固形分 (NV) 20% の溶液を得た。

【0072】

【表 1】

製造例	レジン	$C_{18}H_{37}NMe_3Cl$	$C_{16}H_{33}NMe_3OH$	$C_{16}H_{33}NMe_3OAc$	$C_{12}H_{25}O(EO)_9H$	水
3	製造例 1	3.4g				14.8g
4	製造例 1		3.0g			14.8g
5	製造例 1			3.3g		14.8g
6	製造例 1				2.9g	14.8g
7	製造例 2	3.4g				14.8g

注: Me メチル基
Ac アシル基
EO エチレンオキシド基

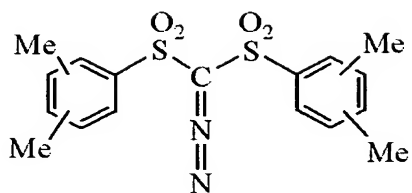
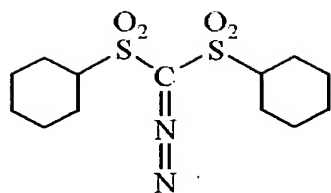
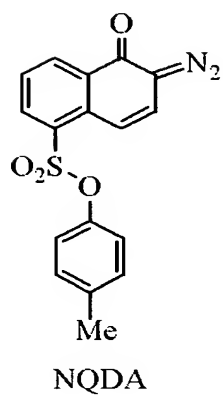
【0073】

【実施例及び比較例】

上記製造例 3 ~ 7 の溶液に下記 NQDA 又は DAM を 2 重量% 添加した表 2 に示す一連の組成物をシリコンウエハー上にスピン塗布後、風乾し、更に 100℃ で 1 分加熱し、溶剤の除去を行った後、170℃ で 1 分加熱し、NQDA 又は DAM の分解とシリカ骨格の形成を行い、次いで 250℃ で 10 分加熱し、界面活性剤の分解除去を行った。更に窒素気流中 400℃ で 1 時間焼成を行うことによりポリエーテル及び NQDA 又は DAM の分解残渣の除去と焼成膜の熟成を行った。

【0074】

【化 7】



【0075】

【表 2】

	組成物	NQDA	DAM-1	DAM-2	残膜率	屈折率	硬度 (GPa)	モジュラス (GPa)
実施例 1	製造例 3	2%			92%	1.31	0.9	13
実施例 2	製造例 4	2%			93%	1.31	0.9	12
実施例 3	製造例 5	2%			91%	1.33	0.9	12
実施例 4	製造例 6	2%			89%	1.31	0.8	10
実施例 5	製造例 7	2%			87%	1.32	0.8	11
実施例 6	製造例 3		2%		92%	1.31	1.0	13
実施例 7	製造例 4		2%		93%	1.31	1.0	13
実施例 8	製造例 5		2%		92%	1.33	0.9	11
実施例 9	製造例 6		2%		89%	1.31	0.8	10
実施例 10	製造例 7		2%		87%	1.32	0.8	10
実施例 11	製造例 3			2%	92%	1.31	1.0	13
実施例 12	製造例 4			2%	93%	1.31	0.9	12
実施例 13	製造例 5			2%	91%	1.33	0.9	12
実施例 14	製造例 6			2%	89%	1.31	0.8	10
実施例 15	製造例 7			2%	88%	1.32	0.8	10
比較例 1	製造例 3				91%	1.38	0.7	7
比較例 2	製造例 4				92%	1.40	0.6	6
比較例 3	製造例 5				90%	1.43	0.6	6
比較例 4	製造例 6				85%	1.39	0.5	5
比較例 5	製造例 7				84%	1.37	0.4	4

残膜率：

120℃／1分焼成時の膜厚を100%とした時の400℃／1時間焼成後の

膜厚である（これが低いとポア形成時にシリカ骨格が潰れる）。

屈折率:

2.5℃で分光エリプソメーターにより測定した。

硬度及びヤングモジュラス:

ナノ・インデントー（米国MTSシステムズ社製）を用いてDCM-SAX法により測定した。

【0076】

【発明の効果】

本発明の多孔質膜形成用組成物は、保存安定性に優れ、これを用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に、誘電率が小さいものである。しかも機械的な強度も大きく、半導体装置製造に用いるとき、層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施形態に係る半導体装置の概略断面図である。。

【符号の説明】

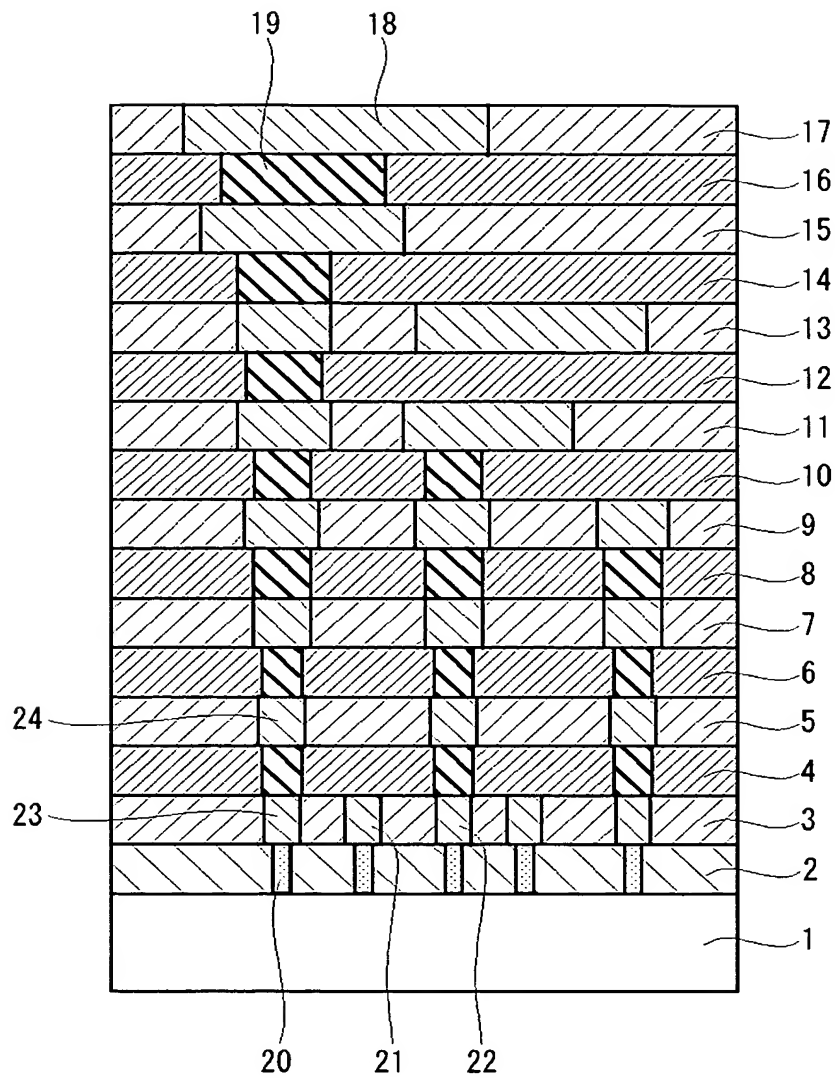
- 1 基板
- 2 コンタクト層の層間絶縁膜
- 3 配線層（M1）の層間絶縁膜
- 4 ビア層（V1）の層間絶縁膜
- 5 配線層（M2）の層間絶縁膜
- 6 ビア層（V2）の層間絶縁膜
- 7 配線層（M3）の層間絶縁膜
- 8 ビア層（V3）の層間絶縁膜
- 9 配線層（M4）の層間絶縁膜
- 10 ビア層（V4）の層間絶縁膜
- 11 配線層（M5）の層間絶縁膜

- 1 2 ビア層 (V 5) の層間絶縁膜
- 1 3 配線層 (M 6) の層間絶縁膜
- 1 4 ビア層 (V 6) の層間絶縁膜
- 1 5 配線層 (M 7) の層間絶縁膜
- 1 6 ビア層 (V 7) の層間絶縁膜
- 1 7 配線層 (M 8) の層間絶縁膜
- 1 8 金属配線
- 1 9 ビアプラグ
- 2 0 コンタクトプラグ
- 2 1 金属配線
- 2 2 金属配線
- 2 3 金属配線
- 2 4 金属配線

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (A) 数平均分子量が 1 0 0 以上の硬化性シリコン樹脂 1 0 0 重量部、

(B) ミセル形成性界面活性剤 5 ～ 5 0 重量部、

(C) 熱分解により酸を発生する化合物 0 . 0 1 ～ 1 0 重量部
を必須成分としてなることを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【効果】 本発明の多孔質膜形成用組成物は、保存安定性に優れ、これを用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に、誘電率が小さいものである。しかも機械的な強度も大きく、半導体装置製造に用いるとき、層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 8 7 0 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 8 7 0 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社